

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 10-087803
(43)Date of publication of application : 07.04.1998

(51)Int.Cl. C08G 63/78

| | |
|------------------------------------|---|
| (21)Application number : 08-247951 | (71)Applicant : MITSUBISHI CHEM CORP |
| (22)Date of filing : 19.09.1996 | (72)Inventor : MUNAKATA MOTOHIRO FUJIMOTO MASAHIKO MASHITA TOSHIO |

(54) PRODUCTION OF POLYETHYLENE TEREPHTHALATE**(57)Abstract:**

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a polyethylene terephthalate having an excellent hue and electroadhesion by feeding a solution prepared by dissolving a divalent-metal compound and a 1-13C organic acid in ethylene glycol to a production system after esterification reaction and before the start of polycondensation reaction.

SOLUTION: An Sb compound (e.g. Sb₂O₃) is added to ethylene glycol slurry of terephthalic acid and ethylene glycol, and the mixture is fed to an esterification reactor and reacted at a temperature of 220-270° C under a pressure of 760-1900mmHg. After the reaction, the reaction mixture is transferred to a polycondensation reactor. After a stabilizer (e.g. ethyl acid phosphate) is added to the reactor, a solution prepared by dissolving a mixture of a divalent-metal compound (e.g. magnesium acetate or Sb compound) and a 1-13C organic acid (e.g. acetic acid) in a molar ratio of 1/0.02-1/1.5 in ethylene glycol is added to the slurry. Next, the entire mixture is reacted at a temperature of 250-300° C under a pressure of 0.1-20mmHg for a definite time. After the reaction, the formed polymer is withdrawn to obtain a polyethylene terephthalate having a volume resistivity of 1×10^5 to $1 \times 10^{10} \Omega \cdot \text{cm}$.

LEGAL STATUS

| | |
|---|------------|
| [Date of request for examination] | 07.11.2001 |
| [Date of sending the examiner's decision of rejection] | 30.09.2003 |
| [Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration] | |
| [Date of final disposal for application] | |
| [Patent number] | |
| [Date of registration] | |
| [Number of appeal against examiner's decision of rejection] | |
| [Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection] | |
| [Date of extinction of right] | |

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

*** NOTICES ***

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1] The manufacture method of the polyethylene terephthalate characterized by supplying in a manufacture system as a mixed solution which dissolved divalent metallic compounds and the organic acid of carbon numbers 1-13 in ethylene glycol in manufacturing a polyethylene terephthalate continuously by performing an esterification reaction with the glycol component which makes a principal component the acid component which makes a terephthalic acid a principal component, and ethylene glycol, and subsequently performing a polycondensation reaction.

[Claim 2] The manufacture method of the polyethylene terephthalate according to claim 1 characterized by supplying the mixed solution which dissolved divalent metallic compounds and the organic acid of carbon numbers 1-13 in ethylene glycol in a manufacture system at the time after an esterification reaction end and before a polycondensation reaction start.

[Claim 3] The manufacture method of the polyethylene terephthalate according to claim 1 characterized by divalent metallic compounds being magnesium compounds.

[Claim 4] The manufacture method of the polyethylene terephthalate according to claim 1 characterized by the organic acid of carbon numbers 1-13 being an acetic acid.

[Claim 5] The manufacture method of the polyethylene terephthalate according to claim 1 to 4 characterized by the ranges of the mole ratio to the divalent metallic compounds of the organic acid of carbon numbers 1-13 being 0.02-1.5.

[Translation done.]

* NOTICES *

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[The technical field to which invention belongs] this invention relates to the manufacture method of a polyethylene terephthalate. In detail, this invention relates to the method of manufacturing continuously the polyethylene terephthalate for films excellent in a color tone and electrical conductivity, electric adhesion, etc. by the direct polymerization method.

[0002]

[Description of the Prior Art] The polyethylene terephthalate (it is hereafter written as PET) is excellent in a mechanical strength, chemical stability, transparency, health nature, gas barrier nature, etc., and since it is lightweight and cheap, the oriented film is widely used as base materials the object for magnetic recording, the object for capacitors, the object for packing, the object for plate manufacturing, the object for electric insulation, for photographs, etc.

[0003] As the industrial manufacture method of PET, a dicarboxylic-acid component and a glycol component are heated under an ordinary pressure or pressurization. It considers as the esterification object of a low-grade polymer directly from a dicarboxylic-acid component, and the method of considering [carry out a polycondensation reaction under existence of a polycondensation catalyst continuously, or heat and carry out the ester interchange of the low-grade alkyl ester of a dicarboxylic acid under existence of a catalyst, and] as the esterification object of a low-grade polymer and carrying out a polycondensation reaction under existence of a polycondensation catalyst continuously, and manufacturing PET is learned.

[0004] As latest industrial process, since it is economical very advantageous, many methods of obtaining an esterification object from a dicarboxylic-acid component directly, and so-called direct polymerization methods are enforced. Moreover, by this direct polymerization method, supply a raw material, a catalyst, an additive, etc. to a polymerization facility continuously, it is made to react, agitating within a reactor, and since the so-called continuous system polymerization which takes out continuously PET which carried out the polymerization has good productivity as compared with a batch process, it is increasing in recent years.

[0005] as the means which raises the homogeneity of the thickness of a film, and the film production speed of a film in this case although biaxial extension is carried out and a polyethylene-terephthalate film is obtained after it carries out melting extrusion of the PET obtained by the above-mentioned method -- extrusion -- an electrode is prepared between a mouthpiece and a rotation cooling drum, the high voltage is impressed, and the method of giving electrostatic charge to the melting extruded-film upper surface, and sticking a film to a cooling drum front face is used. However, in this method, if film production speed is raised, the amount of charges per unit area on the film front face stuck to the cooling drum front face will decrease, the adhesion force of a film and a cooling drum front face declines, and the thickness of a film becomes uneven. Moreover, in order to raise the amount of charges, when applied voltage is raised, electric discharge arises between an electrode and a drum front face, and there is a problem that a film becomes is easy to be destroyed.

[0006] Then, adding divalent metallic compounds, such as a magnesium compound, and raising the electric adhesion of a film after esterification or an ester exchange reaction end, as one of the effective means which make [many] the amount of charges on a film front face, is known (JP,3-54129,B, JP,6-104718,B, etc.). However, when supplying these metallic compounds in a manufacture system, these metallic compounds deposited within piping, especially, in the case of the continuous system polymerization, lock out of the feed hopper of piping took place, and there was a problem that stable operation became difficult.

[0007]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] The solution technical problem of this invention is in the continuous system polymerization of PET by preventing the inside of piping at the time of adding divalent metallic compounds, a deposit of the metallic compounds in a feed hopper, etc., and preventing lock out of piping to offer the method of at best [productivity] moreover manufacturing stably PET which was excellent in a color tone or electric adhesion.

[0008]

[Means for Solving the Problem] As a result of inquiring wholeheartedly in view of the above-mentioned actual condition, by adding in a manufacture system, after mixing divalent metallic compounds to ethylene glycol with a specific compound beforehand, this invention persons prevented the deposit of divalent metallic compounds, find out that stable production of the polyethylene terephthalate which was excellent in a color tone and electric adhesion is possible, and came to complete this invention.

[0009] That is, in case the summary of this invention manufactures a polyethylene terephthalate continuously by performing an esterification reaction with the glycol component which makes a principal component the acid component which makes a terephthalic acid a principal component, and ethylene glycol, and subsequently performing a polycondensation reaction, it is related with the manufacture method of the polyethylene terephthalate characterized by supplying in a manufacture system as a mixed solution which dissolved divalent metallic compounds and the organic acid of carbon numbers 1-13 in ethylene glycol.

[0010]

[Embodiments of the Invention] Hereafter, this invention is explained in detail. In this invention, PET is manufactured in a continuous system polymerization process by performing an esterification reaction with the glycol component which makes a principal component the dicarboxylic-acid component which makes a terephthalic acid a principal

component, and ethylene glycol, and subsequently performing a polycondensation. PET in this invention may point out the polyethylene terephthalate 80Eq of whose ratios of the oxyethyleneoxyterephthaloyl unit (it is hereafter written as ephemeris-time unit) which consists of the terephthalic acid and ethylene glycol to all composition repeat units is more than %, and PET in this invention may include 20Eq of composition repeat units other than ephemeris-time unit in below %.

[0011] As acid components other than a terephthalic acid, oxy acid, such as dicarboxylic acids, such as a - diphenylsulfone dicarboxylic acid, and phthalic acid, isophthalic acid, naphthalene dicarboxylic acid, 4, and 4', 4'-biphenyl dicarboxylic acid, 1, 4-cyclohexane dicarboxylic acid, 1,3-phenyl nedioxy diacetate and these structural isomers, a malonic acid, a succinic acid, and an adipic acid, para hydroxybenzoic acid, and a glycolic acid, etc. is mentioned.

[0012] Moreover, as diol components other than ethylene glycol, aromatic dihydroxy compound derivatives, such as alicyclic glycols, such as aliphatic glycols, such as a diethylene glycol, 1, 2-propanediol, 1, 3-propanediol, 1, 4-butanediol, a pentamethylene glycol, a hexamethylene glycol, and neopentyl glycol, and cyclohexane dimethanol, bisphenol A, and Bisphenol S, etc. are mentioned. In this invention, although it is not necessary for esterification reaction time to use a catalyst especially since a terephthalic acid serves as an autocatalysis of an esterification reaction, it is also possible to carry out an esterification reaction under coexistence of the polycondensation catalyst mentioned later.

[0013] As a polycondensation catalyst, although tin compounds, such as titanium compounds, such as germanium compounds, such as antimony compounds, such as an antimony trioxide, acetic acid-antimony, antimony glycoxyde, and antimony ethoxide, diacid-ized germanium, and a germanium methoxide, and tetrapod alkyl titanate, and acetic acid-tin, etc. are mentioned, it is desirable to use an antimony compound also in these in respect of the plain-gauze fibers for plastering of acquisition, and a price. Moreover, these catalysts can also be used combining two or more sorts. In this invention, divalent metallic compounds are supplied in a manufacture system. The electric adhesion of the polymer finally obtained can be raised by supplying divalent metallic compounds in a manufacture system.

[0014] As divalent metallic compounds, although manganese, calcium, magnesium, etc. are mentioned, it is desirable to use magnesium also especially in these. Into the polymer finally obtained, as a weight of the atom of the metal concerned, usually, the 10-200 ppm of the amount of the divalent metallic compounds used are used so that it may be preferably set to about 25-100 ppm. In this invention, it has the feature to add in a manufacture system as a mixed solution which dissolved these divalent metallic compounds in ethylene glycol beforehand with the organic acid of carbon numbers 1-13. Thereby, a deposit of the metallic compounds in the inside of piping or a feed hopper can be prevented, and stable production of the PET which improved also in the continuous system polymerization can be carried out.

[0015] As an organic acid of carbon numbers 1-13, although formic acid, an acetic acid, a propionic acid, an oenanthic acid, an octanoic acid, a decanoic acid, etc. are mentioned, an acetic acid is desirable also especially in these. Moreover, the mixed mole ratio of divalent metallic compounds and the organic acid of 1-13 is 1:0.02 to about 1:1.5, and 0.1-1.0 mols /of concentration of the divalent metallic compounds in ethylene glycol are [1.] 0.15-0.75 mols/about 1 preferably. As for the above-mentioned mixed solution for supplying in a manufacture system, it is desirable to dissolve completely divalent metallic compounds and the organic acid of carbon numbers 1-13 in an ethylene glycol slurry with a high-speed agitator beforehand.

[0016] Although the mixed solution which dissolved divalent metallic compounds and the organic acid of carbon numbers 1-13 in ethylene glycol is usually supplied in a manufacture system at the arbitrary times before a polycondensation reaction start, it is desirable to supply, when it is from the time of an esterification reaction end to before a polycondensation reaction start. Moreover, in this invention, an esterification reaction and/or a polycondensation reaction are usually carried out under existence of a stabilizer.

[0017] As a stabilizer, phosphorus compounds are desirable and phosphorous acid ester, such as phosphoric ester, such as trimethyl phosphate, triethyl phosphate, and triphenyl phosphate, triphenyl phosphite, and tris dodecyl phosphite, methyl acid phosphate, ethyl acid phosphate, dibutyl phosphate, monobutyl phosphate alkyl acid phosphate, a phosphoric acid, phosphorous acid, hypophosphorous acid, polyphosphoric acid, etc. are illustrated as a desirable thing. Usually let preferably 10-1000 ppm of operating rates of these stabilizers be the range of 25-150 ppm as a weight of the Lynn atom in the polymer finally obtained and a stabilizer.

[0018] Moreover, although supply of a stabilizer can be performed in the arbitrary stages of the others and esterification reaction or polycondensation reaction at the time of raw material slurry manufacture, since supplying in the stage before supplying the mixed solution of divalent metallic compounds and the organic acid of carbon numbers 1-13 in a manufacture system can suppress decomposition of the polymer by divalent metallic compounds, it is desirable. The reaction temperature of esterification reaction time is usually 220-270 degrees C, and reaction pressure is usually 760 - 1900mmHg. Moreover, the reaction temperature of polycondensation reaction time is usually 250-300 degrees C, and reaction pressure is usually 20 - 0.1mmHg. Although you may carry out on a multi-stage story even if it performs an esterification reaction and a polycondensation reaction in one stage, an esterification reaction performs 2-3 steps and a polycondensation reaction in 2-3 steps, and, usually reaction pressure is changed from pressurization to reduced pressure with macromolecule quantification of polymer.

[0019] It is the limiting viscosity of the polymer manufactured by this invention at the polycondensation reaction end time, and it is 0.5 - 0.8 dl/g. Thus, obtained PET is chip-ized by conventional methods, such as a strand cutter. Th values of the volume resistivity value at the time of melting of PET are $1 \times 10^6 - 1 \times 10^8$ ohm-cm still more preferably 1×10^6 to 1×10^9 ohm-cm preferably 1×10^5 to 1×10^{10} ohm-cm. PET excellent in electric adhesion with the cooling drum at the time of excelling in a color tone, and electric adhesion being excellent, that is, processing film production etc. by the method of this invention, can be obtained, and especially PET of this invention is useful as raw materials for films, such as videotape and a packing material.

[0020]

[Example] Although an example is given for this invention and this invention is hereafter explained further to a detail, this invention is not limited by the following examples unless the summary is exceeded. In addition, the measuring method of the various physical properties in an example and a property is as follows.

(1) Ask from the solution viscosity measured at 30 degrees C among a limiting viscosity phenol / tetrachloroethane (1:1-fold quantitative ratio).

[0021] (2) Color tone (b value and L value)

It measured with the measuring instrument (Z-300A type) by Nippon Denshoku Co., Ltd. b value is as desirable as a low, and L value is so desirable that it is high.

(3) volume resistivity — British Journal OBU Applied one It measured according to the 17th volum (Brit.J.Appl.Phys.) of physics, and the method indicated to the 1149-1154th page (1966). However, temperature at the time of melting of a polymer constituent was made into 285 degrees C, and made the value immediately after impressing a 3kV direct current the volume resistivity at the time of melting.

[0022] 45.4g of example magnesium-acetate of reference 4 monohydrates was dissolved in ethylene glycol 954.6g. After adding 1.12g for an acetic acid furthermore, this solution was heated at 190 degrees C, and time until a white gel solid-state (magnesium hydroxide) deposits was measured (experiment No.1). The ethylene glycol solution of a magnesium acetate is created similarly, and it is 11.2g (experiment No.2) of acetic acids, 1.12g (experiment No.3) of formic acid, 11.2g (experiment No.4) of formic acid, 1.12g (experiment No.5) of propionic acids, 11.2g (experiment No.6) of propionic acids, 1.12g (experiment No.7) of octanoic acids, and 11.2g (experiment No.8) of octanoic acids were added, and deposit time was measured respectively similarly. The result obtained together with the result (experiment No.9) which did not add an organic acid is collectively shown in the following table 1.

[0023]

[Table 1]

表 1

| 実験No. | 析出までの時間 (分) |
|-------|---------------|
| 1 | 44 |
| 2 | 125 |
| 3 | 390分加熱しても析出なし |
| 4 | 390分加熱しても析出なし |
| 5 | 390分加熱しても析出なし |
| 6 | 390分加熱しても析出なし |
| 7 | 90 |
| 8 | 390分加熱しても析出なし |
| 9 | 7 |

[0024] a 8.56kg [of example 1 terephthalic acids], and ethylene glycol 3.84kg slurry — preparing — beforehand — 11.5kg screw (2-hydroxyethyl) terephthalate — and 4.0g (167.1ppm for polymer as Sb atom) addition of antimony trioxides was carried out, it applied to the esterification tub which held temperature at 250 degrees C for 4 hours, and it was supplied one by one

[0025] After a supply end, after advancing an esterification reaction for 15 minutes, a moiety is moved to a polycondensation tub, and it is ethyl acid phosphate 1.06g (as a Lynn atom). While adding the mixed solution of 2.65g (it is 30 ppm to the polymer finally obtained as a magnesium atom) of magnesium-acetate 4 monohydrates, 1.3g (it is 108.6 ppm to the polymer finally obtained as an antimony atom) of antimony trioxides, and 0.06g of acetic acids after adding 23.4 ppm to the polymer finally obtained and carrying out the temperature up gradually from 250 degrees C to 280 degrees C, it decompressed gradually from the ordinary pressure and held to 2.5mmHg. When the condensation polymerization reaction was continued further and predetermined stirring power was reached, the reaction was ended, and from the draw mouth which prepared the generated polymer in the pars basilaris ossis occipitalis of a polycondensation tub, it extracted in the shape of a strand, and cut in the shape of a chip after water cooling. Limiting viscosity, the color tone of polymer, and the volume resistivity value were measured at that time. The result is shown in the following table 2.

[0026] a 8.56kg [of example of comparison 1 terephthalic acids], and ethylene glycol 3.84kg slurry — preparing — beforehand — 11.5kg screw (2-hydroxyethyl) terephthalate — and 4.0g (167.1ppm for polymer as antimony atom) addition of antimony trioxides was carried out, it applied to the esterification tub which held temperature at 250 degrees C for 4 hours, and it was supplied one by one

[0027] After a supply end, after advancing an esterification reaction for 15 minutes, a moiety is moved to a polycondensation tub, and it is ethyl acid phosphate 1.06g (as a Lynn atom). While adding the mixed solution of 2.65g (30ppm for polymer as a magnesium atom) of magnesium-acetate 4 monohydrates, and 1.3g of antimony trioxides (108.6ppm for polymer as an antimony atom) after adding 23.4ppm for polymer and carrying out the temperature up gradually from 250 degrees C to 280 degrees C, it decompressed gradually from the ordinary pressure and held to 2.5mmHg. When the condensation polymerization reaction was continued further and predetermined stirring power was reached, the reaction was ended, and from the draw mouth which prepared the generated polymer in the pars basilaris ossis occipitalis of a polycondensation tub, it extracted in the shape of a strand, and cut in the shape of a chip after water cooling. Limiting viscosity, the color tone of polymer, and the volume resistivity value were measured at that time. The result is shown in Table 2.

[0028]

[Table 2]

表 2

| | 実 施 例 1 | 比 較 例 1 |
|---------------------------------|--------------------|--------------------|
| 極限粘度 | 0. 6 3 0 | 0. 6 2 7 |
| L/a | 48. 9 / -0. 7 | 46. 6 / -1. 0 |
| b | 1. 4 | 2. 4 |
| 体積固有抵抗 $\Omega \cdot \text{cm}$ | $4. 3 \times 10^7$ | $3. 8 \times 10^7$ |

[0029]

[Effect of the Invention] According to this invention, it is stabilized, a polyethylene terephthalate with good color tone and electric adhesion can be produced continuously, and the industrial value is high.

[Translation done.]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平10-87803

(43) 公開日 平成10年(1998) 4月7日

(51) Int.Cl.⁶
C 0 8 G 63/78

識別記号

F I
C 0 8 G 63/78

審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全 5 頁)

(21) 出願番号 特願平8-247951

(22) 出願日 平成8年(1996) 9月19日

(71) 出願人 000005968

三菱化学株式会社

東京都千代田区丸の内二丁目5番2号

(72) 発明者 宗像 基浩

三重県四日市市東邦町1番地 三菱化学株式会社四日市総合研究所内

(72) 発明者 藤本 正彦

三重県四日市市東邦町1番地 三菱化学株式会社四日市総合研究所内

(72) 発明者 真下 敏男

東京都千代田区丸の内2丁目5番2号 三菱化学株式会社内

(74) 代理人 弁理士 長谷川 曉司

(54) 【発明の名称】 ポリエチレンテレフタレートの製造方法

(57) 【要約】

【課題】 ポリエチレンテレフタレートの連続式重合において、2価の金属化合物を添加する際の配管内や供給口での金属化合物の析出等を防止し、配管の閉塞を防ぐことにより、色調や電気密着性の優れたポリエチレンテレフタレートを生産性良く、しかも安定に製造する方法を提供する。

【解決手段】 テレフタル酸を主成分とする酸成分とエチレングリコールを主成分とするグリコール成分とのエステル化反応を行い、次いで重縮合反応を行うことによりポリエチレンテレフタレートを連続的に製造するにあたり、2価の金属化合物および炭素数1～13の有機酸をエチレングリコールに溶解させた混合溶液として反応系に供給することを特徴とするポリエチレンテレフタレートの製造方法。

(2)

【特許請求の範囲】

【請求項1】 テレフタル酸を主成分とする酸成分とエチレングリコールを主成分とするグリコール成分とのエステル化反応を行い、次いで重縮合反応を行うことによりポリエチレンテレフタレートを連続的に製造するにあたり、2価の金属化合物および炭素数1～13の有機酸をエチレングリコールに溶解させた混合溶液として製造系内に供給することを特徴とするポリエチレンテレフタレートの製造方法。

【請求項2】 2価の金属化合物と炭素数1～13の有機酸をエチレングリコールに溶解させた混合溶液を、エステル化反応終了後、重縮合反応開始前までの時点で製造系内に供給することを特徴とする請求項1記載のポリエチレンテレフタレートの製造方法。

【請求項3】 2価の金属化合物がマグネシウム化合物であることを特徴とする請求項1記載のポリエチレンテレフタレートの製造方法。

【請求項4】 炭素数1～13の有機酸が酢酸であることを特徴とする請求項1記載のポリエチレンテレフタレートの製造方法。

【請求項5】 炭素数1～13の有機酸の2価の金属化合物に対するモル比が0.02～1.5の範囲であることを特徴とする請求項1～4のいずれかに記載のポリエチレンテレフタレートの製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、ポリエチレンテレフタレートの製造方法に関する。詳しくは、本発明は色調および電気伝導性、電気密着性などに優れたフィルム用ポリエチレンテレフタレートを直接重合法により連続的に製造する方法に関する。

【0002】

【従来の技術】ポリエチレンテレフタレート（以下、PETと略記する）は、機械的強度、化学的安定性、透明性、衛生性、ガスバリアー性などに優れており、また、軽量、安価であるために、その延伸フィルムは、磁気記録用、コンデンサー用、包装用、製板用、電気絶縁用、写真用等の基材として広く用いられている。

【0003】PETの工業的な製造方法としては、ジカルボン酸成分とグリコール成分とを常圧あるいは加圧下で加熱して、ジカルボン酸成分から直接に低重合体のエステル化物とし、続いて重縮合触媒の存在下で重縮合反応させるか、あるいはジカルボン酸の低級アルキルエステルを触媒の存在下で加熱してエステル交換させて低重合体のエステル化物とし、継続して重縮合触媒の存在下で重縮合反応させPETを製造する方法が知られている。

【0004】最近の工業的製法としては、ジカルボン酸成分から直接にエステル化物を得る方法、いわゆる直接重合法が経済的に非常に有利であるため多く実施されて

いる。また、この直接重合法では、原料および触媒・添加剤等を重合設備に連続的に供給し、反応装置内で攪拌しながら反応させ、重合したPETを連続的に取り出す、いわゆる連続式重合が、回分式と比較して生産性がよいので近年増加している。

【0005】ポリエチレンテレフタレートフィルムは、上記方法で得られるPETを溶融押出した後、2軸延伸して得られるが、この際、フィルムの厚みの均一性およびフィルムの製膜速度を高める手段として、押出口金と回転冷却ドラムとの間に電極を設けて高電圧を印加し、溶融押出フィルム上面に静電荷を付与してフィルムを冷却ドラム表面に密着する方法が使用されている。しかしながら、この方法においては、製膜速度を高めると冷却ドラム表面に密着したフィルム表面上の単位面積当たりの電荷量が少なくなり、フィルムと冷却ドラム表面との密着力が低下してフィルムの厚みが不均一になる。また電荷量を高めるため印加電圧を上げると、電極とドラム表面との間に放電が生じ、フィルムが破壊されやすくなるという問題がある。

【0006】そこで、フィルム表面上の電荷量を多くする有効な手段の一つとして、エステル化またはエステル交換反応終了後にマグネシウム化合物などの2価の金属化合物を添加してフィルムの電気密着性を向上させることが知られている（特公平3-54129号公報、特公平6-104718号公報等）。しかしながら、これらの金属化合物を製造系内に供給する際に、これらの金属化合物が配管内で析出し、特に連続式重合の場合には配管の供給口の閉塞が起こり、安定運転が困難になるという問題があった。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】本発明の解決課題は、PETの連続式重合において、2価の金属化合物を添加する際の配管内や供給口での金属化合物の析出等を防止し、配管の閉塞を防ぐことにより、色調や電気密着性の優れたPETを生産性良く、しかも安定に製造する方法を提供することにある。

【0008】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、上記実情に鑑み鋭意検討した結果、あらかじめ2価の金属化合物を特定の化合物とともにエチレングリコールに混合した上で製造系内に添加することにより、2価の金属化合物の析出を防止し、色調および電気密着性の優れたポリエチレンテレフタレートを安定生産可能であることを見だし、本発明を完成するに至った。

【0009】すなわち、本発明の要旨は、テレフタル酸を主成分とする酸成分とエチレングリコールを主成分とするグリコール成分とのエステル化反応を行い、次いで重縮合反応を行うことによりポリエチレンテレフタレートを連続的に製造するにあたり、2価の金属化合物および炭素数1～13の有機酸をエチレングリコールに溶解

(3)

3

させた混合溶液として製造系内に供給することを特徴とするポリエチレンテレフタレート（PET）の製造方法に関する。

【0010】

【発明の実施の形態】以下、本発明を詳細に説明する。本発明においては、連続式重合プロセスにおいて、テレフタル酸を主成分とするジカルボン酸成分とエチレングリコールを主成分とするグリコール成分とのエステル化反応を行い、次いで重縮合を行うことによりPETを製造する。本発明におけるPETとは、全構成繰返し単位に対するテレフタル酸およびエチレングリコールからなるオキシエチレンオキシテレフタロイル単位（以下、ET単位と略記する）の比率が80当量%以上であるポリエチレンテレフタレートを指し、本発明におけるPETは、ET単位以外の構成繰返し単位を20当量%未満の範囲で含んでもよい。

【0011】テレフタル酸以外の酸成分としては、フタル酸、イソフタル酸、ナフタレンジカルボン酸、4, 4'-ジフェニルスルホンジカルボン酸、4, 4'-ビフェニルジカルボン酸、1, 4-シクロヘキサンジカルボン酸、1, 3-フェニレンジオキシジ酢酸およびこれらの構造異性体、マロン酸、コハク酸、アジピン酸などのジカルボン酸、p-ヒドロキシ安息香酸、グリコール酸などのオキシ酸等が挙げられる。

【0012】また、エチレングリコール以外のジオール成分としては、ジエチレングリコール、1, 2-プロパンジオール、1, 3-プロパンジオール、1, 4-ブタンジオール、ペンタメチレングリコール、ヘキサメチレングリコール、ネオペンチルグリコールなどの脂肪族グリコール、シクロヘキサジメタノール等の脂環式グリコール、ビスフェノールA、ビスフェノールSなどの芳香族ジヒドロキシ化合物誘導体などが挙げられる。本発明において、エステル化反応時には、テレフタル酸がエステル化反応の自己触媒となるため特に触媒を使用する必要はないが、後述する重縮合触媒の共存下にエステル化反応を実施することも可能である。

【0013】重縮合触媒としては、三酸化アンチモン、酢酸アンチモン、アンチモングリコキシド、アンチモンエトキシド等のアンチモン化合物、二酸化ゲルマニウム、ゲルマニウムメトキシド等のゲルマニウム化合物、テトラアルキルチタネート等のチタン化合物、酢酸スズ等のスズ化合物等が挙げられるが、これらの中でもアンチモン化合物を用いるのが入手のしやすさ、価格の点で好ましい。また、これらの触媒は2種以上を組み合わせ使用することもできる。本発明においては、2価の金属化合物を製造系内に供給する。製造系内に2価の金属化合物を供給することにより、最終的に得られるポリマーの電気密着性を向上させることができる。

【0014】2価の金属化合物としては、マンガン、カルシウム、マグネシウムなどが挙げられるが、これらの中でも特にマグネシウムを用いるのが好ましい。2価の

4

金属化合物の使用量は、最終的に得られるポリマー中に、当該金属の原子の重量として、通常10~200ppm、好ましくは25~100ppm程度となるように使用する。本発明においては、これらの2価の金属化合物を、炭素数1~13の有機酸とともにあらかじめエチレングリコールに溶解させた混合溶液として製造系内に添加することに特徴を有する。これにより、配管内や供給口での金属化合物の析出を防止し、連続式重合においても電気密着性の向上したPETを安定生産することができる。

【0015】炭素数1~13の有機酸としては、蟻酸、酢酸、プロピオン酸、ヘプタン酸、オクタン酸、デカン酸等が挙げられるが、これらの中でも特に酢酸が好ましい。また、2価の金属化合物と1~13の有機酸との混合モル比は1:0.02から1:1.5程度であり、エチレングリコール中の2価の金属化合物の濃度は、0.1~1.0mol/l、好ましくは0.15~0.75mol/l程度である。製造系内に供給するための上記混合溶液は、あらかじめ高速攪拌機により2価の金属化合物および炭素数1~13の有機酸をエチレングリコールスラリーに完全に溶解させておくことが好ましい。

【0016】2価の金属化合物と炭素数1~13の有機酸とをエチレングリコールに溶解させた混合溶液は通常、重縮合反応開始前までの任意の時点で製造系内に供給するが、エステル化反応終了時から重縮合反応開始前までの時点で供給するのが好ましい。また、本発明において、エステル化反応および/または重縮合反応は、通常、安定剤の存在下で実施される。

【0017】安定剤としてはリン化合物が好ましく、トリメチルホスフェート、トリエチルホスフェート、トリフェニルホスフェート等のリン酸エステル類、トリフェニルホスファイト、トリスドデシルホスファイト等の亜リン酸エステル類、メチルアシッドホスフェート、エチルアシッドホスフェート、ジブチルホスフェート、モノブチルホスフェート酸性リン酸エステル、リン酸、亜リン酸、次亜リン酸、ポリリン酸などが好ましいものとして例示される。これらの安定剤の使用割合は、最終的に得られるポリマー中、安定剤中のリン原子の重量として、通常10~1000ppm、好ましくは25~150ppmの範囲とされる。

【0018】また、安定剤の供給は、原料スラリー調製時のほか、エステル化反応または重縮合反応の任意の段階において行うことができるが、2価の金属化合物と炭素数1~13の有機酸の混合溶液を製造系内に供給する前の段階で供給するのが、2価の金属化合物によるポリマーの分解を抑制することができるので好ましい。エステル化反応時の反応温度は、通常220~270℃であり、反応圧力は通常760~1900mmHgである。また、重縮合反応時の反応温度は、通常250~300℃であり、反応圧力は通常20~0.1mmHgであ

(4)

5

る。エステル化反応および重縮合反応は、1段階で行っても多段階で行ってもよいが、通常エステル化反応は2～3段、重縮合反応は2～3段で行い、ポリマーの高分子量化に伴い、反応圧力を加圧から減圧に変化させるのが普通である。

【0019】本発明により製造されるポリマーの極限粘度は、重縮合反応終了時で0.5～0.8 dl/gである。このようにして得られたPETはストランドカッター等の常法によりチップ化される。PETの溶融時の体積固有抵抗値の値は $1 \times 10^5 \sim 1 \times 10^{10} \Omega \cdot \text{cm}$ 、好ましくは $1 \times 10^6 \sim 1 \times 10^9 \Omega \cdot \text{cm}$ 、更に好ましくは $1 \times 10^6 \sim 1 \times 10^8 \Omega \cdot \text{cm}$ である。本発明の方法により、色調に優れ、かつ電気密着性の優れた、つまり製膜等の処理を行う際の冷却ドラムとの電気密着性に優れたPETを得ることができ、本発明のPETは、特にビデオテープ、包装材等のフィルム用原料として有用である。

【0020】

【実施例】以下、本発明を実施例を挙げてさらに詳細に本発明を説明するが、本発明は、その要旨を越えない限り、以下の実施例によって限定されるものではない。なお、実施例における種々の物性および特性の測定方法は下記のとおりである。

(1) 極限粘度

フェノール/テトラクロロエタン(1:1重量比)中、30℃で測定した溶液粘度から求めたものである。

【0021】(2) 色調(b値およびL値)

日本電色社製の測定器(Z-300A型)にて測定した。b値は低いほど好ましく、L値は高いほど好ましい。

(3) 体積固有抵抗

ブリティッシュ ジャーナル オブ アプライド フィジックス (Brit. J. Appl. Phys.) 第17巻、第1149～1154頁(1966年)に記載してある方法に準じて測定した。ただし、ポリマー組成物の溶融時の温度は285℃とし、3kVの直流を印加した直後の値を溶融時の体積固有抵抗とした。

【0022】参考例

酢酸マグネシウム4水塩45:4gをエチレングリコール954.6gに溶解させた。さらに酢酸を1.12gを加えた後、この溶液を190℃に加熱し、白色ゲル状固体(水酸化マグネシウム)が析出するまでの時間を測定した(実験No. 1)。同様に酢酸マグネシウムのエチレングリコール溶液を作成し、酢酸11.2g(実験No. 2)、蟻酸1.12g(実験No. 3)、蟻酸11.2g(実験No. 4)、プロピオン酸1.12g(実験No. 5)、プロピオン酸11.2g(実験No. 6)、オクタン酸1.12g(実験No. 7)、オクタン酸11.2g(実験No. 8)を加えてそれぞれ同様に析出時間を測定した。有機酸を加えなかった結果

6

(実験No. 9)と一緒に得られた結果をまとめて下記表1に示す。

【0023】

【表1】

表 1

| 実験No. | 析出までの時間 (分) |
|-------|---------------|
| 1 | 44 |
| 2 | 125 |
| 3 | 390分加熱しても析出なし |
| 4 | 390分加熱しても析出なし |
| 5 | 390分加熱しても析出なし |
| 6 | 390分加熱しても析出なし |
| 7 | 90 |
| 8 | 390分加熱しても析出なし |
| 9 | 7 |

【0024】実施例1

テレフタル酸8.56kg、およびエチレングリコール3.84kgのスラリーを調製し、あらかじめ11.5kgのビス(2-ヒドロキシエチル)テレフタレートおよび三酸化アンチモン4.0g(Sb原子として対ポリマー167.1ppm)添加して、温度を250℃に保持したエステル化槽に、4時間かけて順次供給した。

【0025】供給終了後、15分間エステル化反応を進行させた後、半量を重縮合槽に移し、エチルアシッドホスフェート1.06g(リン原子として最終的に得られるポリマーに対し23.4ppm)を添加後、酢酸マグネシウム4水塩2.65g(マグネシウム原子として最終的に得られるポリマーに対し30ppm)と三酸化アンチモン1.3g(アンチモン原子として最終的に得られるポリマーに対し108.6ppm)、酢酸0.06gの混合溶液を添加し、250℃から280℃まで漸次昇温するとともに、常圧から漸次減圧し、2.5mmHgに保持した。縮重合反応をさらに継続し所定の攪拌動力に到達した時点で反応を終了し、生成したポリマーを重縮合槽の底部に設けた抜き出し口よりストランド状に抜き出し水冷後、チップ状にカットした。その際、極限粘度、ポリマーの色調、体積固有抵抗値を測定した。その結果を下記表2に示す。

【0026】比較例1

テレフタル酸8.56kg、およびエチレングリコール3.84kgのスラリーを調製し、あらかじめ11.5kgのビス(2-ヒドロキシエチル)テレフタレートおよび三酸化アンチモン4.0g(アンチモン原子として対ポリマー167.1ppm)添加して、温度を250℃に保持したエステル化槽に、4時間かけて順次供給した。

【0027】供給終了後、15分間エステル化反応を進

(5)

7
行させた後、半量を重縮合槽に移し、エチルアシッドホスフェート1.06g（リン原子として対ポリマー23.4ppm）を添加後、酢酸マグネシウム4水塩2.65g（マグネシウム原子として対ポリマー30ppm）と三酸化アンチモン1.3g（アンチモン原子として対ポリマー108.6ppm）の混合溶液を添加し、250℃から280℃まで漸次昇温するとともに、常圧から漸次減圧し、2.5mmHgに保持した。縮重合反*

8
*応をさらに継続し所定の攪拌動力に到達した時点で反応を終了し、生成したポリマーを重縮合槽の底部に設けた抜き出し口よりストランド状に抜き出し水冷後、チップ状にカットした。その際、極限粘度、ポリマーの色調、体積固有抵抗値を測定した。その結果を表2に示す。

【0028】

【表2】

表 2

| | 実 施 例 1 | 比 較 例 1 |
|---------------------------------|-------------------|-------------------|
| 極限粘度 | 0.630 | 0.627 |
| L/a | 48.9/-0.7 | 46.6/-1.0 |
| b | 1.4 | 2.4 |
| 体積固有抵抗 $\Omega \cdot \text{cm}$ | 4.3×10^7 | 3.8×10^7 |

【0029】

【発明の効果】本発明によれば、色調および電気密着性

の良好なポリエチレンテレフタレートを安定して連続生産することができ、その工業的価値は高い。